Das Siedeverhalten des Systems Methanol-Azeton-Chloroform und eine allgemeine Theorie des Rektifikationslinienfeldes vollständig mischbarer Dreistoffgemische

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

HANS LANG

aus Mainz

BIBL. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MARBURG 1950

Über den Verlauf der Rektifikation bei Dreistoffsystemen ohne Mischungslücke*)

Von *HANS LANG*, Mannheim-Waldhof

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg

(Auszugsweise vorgetragen auf der 49. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Marburg/Lahn am 19. Mai 1950)

Die Änderung des Rückstandes bzw. des Destillates im Verlaufe der Rektifikation eines Dreistoffsystems ohne Mischungslücke läßt sich durch die Rektifikationslinien bzw. Destillatlinien darstellen. Diese werden in Zusammenhang gebracht mit den analogen Linien, die man bei der einfachen Destillation zeichnen kann. So ist es möglich, vorliegende Rektifikationsuntersuchungen an komplizierten Dreistoffsystemen zu deuten und unter einheitlichen Gesichtspunkten zu ordnen.

Die grundlegenden Begriffsbildungen und Gesetze, die sich auf Siedegleichgewichte von Dreistoffgemischen beziehen, verdanken wir Schreinemakers[1]), van der Waals[2] und van Dalfsen[3]). In den letzten Jahren hat Haase[4]) [5]) [6]) [7]) die Thermodynamik der ternären Systeme in zusammenhängender Form dargestellt und gezeigt, in welchen Punkten die Ergebnisse der holländischen Forscher ergänzt und verallgemeinert werden können.

Der Mischungsbereich eines Dreistoffsystems läßt sich durch ein Dreieckskoordinatennetz darstellen. In einem solchen kann man auf verschiedene Weise das Siedegleichgewicht eines Dreistoffgemisches graphisch wiedergeben. Es handelt sich dabei darum, 5 Größen in ihrer gegenseitigen Abhängigkeit festzulegen: den Druck P, die Temperatur T, die Konzentration der Flüssigkeit, die man durch 2 Molenbrüche x_1, x_2 beschreiben kann, und die Zusammensetzung des koexistenten Dampfes (y_1, y_2). (Die Indizes 1,2 bezeichnen die beiden Komponenten 1,2: es gilt $x_3 = 1 - x_1 - x_2$ und $y_3 = 1 - y_1 - y_2$.) Wir betrachten nur Diagramme für vorgegebenen konstanten Druck. Dem Mischungsverhältnis der Flüssigkeit und des damit im Gleichgewicht stehenden Dampfes entsprechen Punkte im Darstellungsdreieck, die man durch die sog. „Konnoden" verbindet. Man kann durch alle Flüssigkeitspunkte, zu denen die gleiche Siedetemperatur gehört, eine sog. „Verdampfungslinie" legen. Die Schar der Verdampfungslinien ist das ebene Bild der „Siedefläche", die man erhält, wenn man in jedem Flüssigkeitspunkt des Darstellungsdreiecks die zugehörige Siedetemperatur vertikal aufträgt. Die Dampfpunkte gleicher Kondensationstemperatur legen die Schar der „Kondensationslinien" fest, die der „Kondensationsfläche" entspricht.

Wir kommen zu einer vollständigen Darstellung des isobaren Siedegleichgewichtes, wenn wir die Scharen der Verdampfungs- und Kondensationslinien angeben und alle zusammengehörigen Flüssigkeits- und Dampfpunkte durch Konnoden verbinden. Eine andere Möglichkeit der Beschreibung ist diejenige durch die Scharen der „Destillationslinien" und „Dampflinien". Die Destillationslinien sind die Enveloppen der Konnoden. Ihre Richtung ist also

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{y_1 - x_1}{y_2 - x_2}.$$

Sie besitzen einen wohldefinierten physikalischen Sinn: Wenn man nämlich aus der siedenden Mischung (Zusammensetzung x_1, x_2) den koexistenten Dampf (Zusammensetzung y_1, y_2) abführt, ändert sich der Rückstand nach der Mischungsregel in der durch die Gleichung angegebenen Richtung. Wir sagen, die Destillationslinien beschreiben die Änderung des Rückstandes einer „einfachen Destillation". Jeder Destillationslinie ist eine Dampflinie zugeordnet, die die Änderung der Zusammensetzung des Dampfes im Verlaufe der einfachen Destillation angibt. Die Tangente an einen Flüssigkeitspunkt der Destillationslinie ist nach dem Gesagten die Konnode und führt zu dem zugehörigen Dampfpunkt auf der Dampflinie. Die Scharen der Destillations- und Dampflinien beschreiben also ebenso das isobare Siedegleichgewicht des Systems. Sie geben allerdings die Siedetemperaturen nicht an. Es existiert jedoch ein allgemeines Gesetz, daß entlang den Destillationslinien die Siedetemperatur ansteigt. – Wir haben bei dieser Aussage den Linien denjenigen Richtungssinn beigelegt, in dem sie zeitlich von dem Destillationsrückstand durchlaufen werden.

Die eingeführten Begriffe machen es möglich, thermodynamische Gesetzmäßigkeiten anschaulich zu formulieren:

Ein Extremum der Siedefläche liegt dann und nur dann vor, wenn Dampf- und Flüssigkeitskonzentration gleich sind [verallgemeinerter Satz von Gibbs und Konowalow[4]) [7]) bzw. seine Umkehrung von Defay[8])]. Mischungen, denen ein Extremwert der Dampfdruck- oder Siedefläche zugeordnet ist, bezeichnet man als azeotrope Mischungen. Die Extrema können bei binären Mischungen Maxima oder Minima, bei ternären Mischungen Maxima, Minima oder Sattelpunkte sein. Einem Maxi-

*) Auszug aus H. Lang, Dissertation Marburg 1950.

1) F. A. H. Schreinemakers, Z. phys. Chem. *36* (1901), 257, 413.

2) J. D. van der Waals, Versl. Kon. Akad. van Wet. Amsterdam *10* (1902), 544, 665, 862; *11* (1902), 88, 224; Arch. Neerl. (2) *7* (1902), 343.

3) B. M. van Dalfsen, Dissertation, Amsterdam, 1906.

4) R. Haase, Z. phys. Chem. *194* (1950), 237.

5) R. Haase, Z. Naturforschg. *4a* (1949), 342.

6) R. Haase, Z. Naturforschg. *5a* (1950), 109.

7) R. Haase, Z. phys. Chem. (im Druck).

8) R. Defay, Ac. Roy. Belg. (5) *17* (1931), 940, 1066.

mum des Siedepunktes entspricht ein Minimum des Dampfdruckes und umgekehrt. Die Zusammensetzung des azeotropen Gemisches ist von der Temperatur und damit vom Druck abhängig. Bei unendlicher Verdünnung unterliegen die Siedegleichgewichte den allgemeinen Grenzgesetzen von Henry und Raoult[4]). Auf Schreinemakers[1]) gehen die ersten Gesetzmäßigkeiten zurück, die sich mit dem Verlauf der Destillationslinien befassen[5]): In den Eckpunkten des Darstellungsdreiecks berühren diese eine der beiden Dreiecksseiten oder sie laufen an dem Eckpunkt hyperbelartig vorbei. In einem binären azeotropen Punkt mündet eine singuläre Linie der Destillationslinienschar ein. Die Destillationslinien berühren entweder diese oder die Dreiecksseite oder besitzen einen hyperbelartigen Verlauf. Durch einen ternären azeotropen Punkt (Van Dalfsen)[3]) führen zwei singuläre Linien[7]). Die singulären Linien können Kurvenscharen voneinander trennen und sollen dann „Grenzlinien" heißen. Welcher der verschiedenen Fälle in einem Eckpunkt oder azeotropen Punkt auftritt, hängt von einer Größenbeziehung zwischen den Trennfaktoren α_{13}, α_{23}

$$\frac{y_1}{1-y_1-y_2} = \alpha_{13} \frac{x_1}{1-x_1-x_2}$$

$$\frac{y_2}{1-y_1-y_2} = \alpha_{23} \frac{x_2}{1-x_1-x_2}$$

und daraus abgeleiteten Größen ab. Es läßt sich eine Verbindung zwischen den Trennfaktoren und dem Verlauf der Siedetemperatur in den betrachteten Punkten herstellen. Bezüglich der genauen Rechnung müssen wir auf eine Arbeit von Haase[5]) verweisen.

Die Dampflinien zeigen in den Eckpunkten und in den azeotropen Punkten das gleiche Verhalten wie die Destillationslinien[5]). Insbesondere können sich die Destillationslinien nur in Eckpunkten und azeotropen Punkten schneiden. Wir finden dann dort auch Schnittpunkte von Dampflinien vor.

Diese Aussagen über den Verlauf der Destillationslinien in der Nähe gewisser Punkte genügen, um das qualitative Bild des gesamten Destillationslinienfeldes zu entwerfen. Die Felder verschiedener Systeme lassen sich so in ein Typenschema einordnen (vgl. die Abb.).

Bei der Kolonnendestillation kann man durch die „Rektifikationslinien" die Änderung des Blasenrückstandes beschreiben. Reinders und de Minjer[9]) stellten in einer systematischen Arbeit Destillationslinienfelder und Rektifikationslinienfelder einander gegenüber. Sie entwarfen die Rektifikationslinienfelder idealisiert: Es treten nacheinander als Destillate nur reine Komponenten und azeotrope Gemische auf. Die Rektifikationslinien sind nach der Mischungsregel vom Destillatpunkt weggerichtet und setzen sich deshalb aus Geradenstücken zusammen. Diese Betrachtungsweise läßt sich bei dem von Reinders und de Minjer untersuchten System Benzol–Azeton–Chloroform nicht mehr durchführen (Abb. 5b). Hier mußten die Autoren neben den diskontinuierlichen reinen Fraktionen eine kontinuierliche Fraktion, d. h. ein Destillat annehmen, dessen Zusammensetzung sich während einer längeren Rektifikationsdauer kontinuierlich ändert. Dieses Verhalten hängt mit dem Auftreten einer gekrümmten Grenzlinie zusammen (vgl. unten), die den beiden Scharen von Rektifikationslinien eine scharfe Richtungsänderung vorschreibt. Weitere Rektifikationsuntersuchungen an komplizierten Dreistoffsystemen wurden von Ewell und Welch[10]) durchgeführt. Bei dem System Methanol–Azeton–Chloroform begründeten sie damit die Existenz eines Sattelpunktes in der Siedefläche. Schließlich wurde bei den beiden genannten Systemen ein charakteristisches Fallen der Siedetemperatur des Destillates beobachtet. Das Studium der Arbeiten von Reinders und de Minjer und Ewell und Welch führte auf einige grundlegende Fragen: Ist das Fallen der Siedetemperatur des Destillates thermodynamisch möglich? Besteht ein Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Grenzlinie und der Siedetemperatur? Wie wird man auf vernünftige Weise zur Existenz einer Grenzlinie geführt? Wie kann man die Tatsache, daß die gekrümmte Grenzlinie vom Destillat von der konkaven Seite her überschritten werden kann, erklären? In welchem Maße ist durch die Rektifikationsuntersuchungen von Ewell und Welch die Existenz eines Sattelpunktes gesichert?

Arbeiten von Haase[4]) [5]) legten dar, daß die Siedetemperatur des Destillates fallen kann. Gewisse Sätze werden nämlich ungültig, wenn man von Zweistoffsystemen zu Dreistoffsystemen übergeht. Die Untersuchungen führten darüber hinaus zu einer Ausweitung und Vertiefung der thermodynamischen Zusammenhänge. So konnte auch gezeigt werden, daß zwischen der Richtung der Konnoden und dem Verlaufe der Verdampfungslinien kein funktioneller Zusammenhang besteht. Deshalb kann auch eine Grenzlinie nicht der geometrische Ort irgendwelcher Extrema der Siedefläche sein. Die Existenz eines Sattelpunktes bei dem System Methanol–Azeton–Chloroform wurde durch isobare Gleichgewichtsmessungen bestätigt. Hiervon ist an anderer Stelle die Rede[11]). Die übrigen Fragen konnten im Rahmen einer allgemeinen Theorie der Rektifikationslinien erklärt werden, die sich eng an diejenige der Destillationslinien anschließt:

Jeder Rektifikationslinie ist eine „Destillatlinie" zugeordnet. Die Tangente in einem „Blasenpunkt" der Rektifikationslinie führt zum „Destillatpunkt" auf der Destillatlinie. Dies läßt sich so formulieren:

$$\frac{d x_1^{(n)}}{d x_2^{(n)}} = \frac{x_1^{(0)} - x_1^{(n)}}{x_2^{(0)} - x_2^{(n)}} . \qquad (1)$$

($x_i^{(n)}$ Molenbruch der Komponente i in der Blasenmischung, $x_i^{(0)}$ Molenbruch der Komponente i im Destillat, $i = 1,2$).

Diese Beziehung setzt voraus, daß der Kolonnenrohrinhalt seiner Menge nach gegenüber dem Blaseninhalt vernachlässigt werden darf. Eine einfache Destillation

[9]) W. Reinders und C. H. de Minjer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas *59* (1940), 207, 369, 392.

[10]) R. H. Ewell und L. M. Welch, Ind. Eng. Chem. *37* (1945), 1224.

[11]) H. Lang, Z. phys. Chem. (im Druck).

läßt sich nun als Rektifikation mit 1 Boden ($n = 1$) auffassen. Nimmt man noch einen Boden hinzu, so gehen die Verbindungsgeraden zwischen Blasen- und Destillatpunkt aus den Konnoden durch eine Richtungs- und Längenänderung hervor. Die neuen Enveloppen, die Rektifikationslinien für $n = 2$, bilden ein Linienfeld, das gegenüber dem Destillationslinienfeld verzerrt erscheint. Das Ausmaß der Verzerrung ist außer von der Bodenzahl noch vom Rücklaufverhältnis abhängig, das man für das ganze Darstellungsdreieck konstant ansetzt. Der Anfangs- und der Endpunkt der Linien dürfte sich bei dieser Verzerrung, wie auch die genaue Rechnung zeigt, nicht ändern. Ebenso führt ein allgemeiner Satz, daß eine unendlich verdünnte Lösung wieder nur unendlich verdünnte Lösung als Destillat liefern kann, zu der Aussage, daß das Berührungsverhalten der Linien in den Eckpunkten das gleiche bleibt. Die Rektifikationslinien strecken sich von ihrem Ursprungspunkt aus um so mehr, zu je höheren Bodenzahlen man übergeht. Erst bei unendlicher Bodenzahl beginnen sie als Geraden.

Der Weg, den die Rechnung, welche zu den angegebenen Aussagen führt, einschlägt, soll kurz angedeutet werden. In die Differentialgleichung der Rektifikationslinien (1) werden den Trennfaktoren analoge Größen, die „Anreicherungen" (in Verallgemeinerung eines von Fenske angegebenen Begriffes) eingeführt

$$\frac{x_i^{(0)}}{1 - x_1^{(0)} - x_2^{(0)}} = A_{i3} \frac{x_i^{(n)}}{1 - x_1^{(n)} - x_2^{(n)}} \quad (i = 1,2),$$

und die Differentialgleichung wird dann für die Umgebung der Eckpunkte und azeotropen Punkte integriert. Das Verhalten der Rektifikationslinien ist wieder von einer Größenbeziehung zwischen A_{13} und A_{23} und daraus abgeleiteten Größen abhängig. Man bringt nun die A_{i3} mit den α_{i3} in Verbindung und findet die gleichen Größenbeziehungen wie zwischen α_{13} und α_{23} usw. Die Rechnungen sind im einzelnen an anderer Stelle publiziert[12]). Im folgenden sollen nur die Ergebnisse kurz zusammengefaßt und an Beispielen erläutert werden. Sie zeigen einen einfachen Zusammenhang zwischen Destillationslinienfeld und Rektifikationslinienfeld auf, wie oben schon qualitativ angedeutet wurde, und machen es so möglich, das Rektifikationsverhalten komplizierter Dreistoffsysteme vorauszusagen.

Die Theorie führt zu der Aussage, daß den Destillationslinien, Dampflinien, Rektifikationslinien und Destillatlinien der Anfangs- und Endpunkt gemeinsam sei. In der Abb. 1 sind Destillationslinienfeld und Rektifikationslinienfeld eines ternären Systems ohne azeotropen Punkt dargestellt. Für unendliche Bodenzahl beginnen die Rektifikationslinien als Geraden in C, biegen nach der Theorie genau wie die Destillationslinien bei B hyperbelartig um und enden in A, die Seite AB berührend. Das Rektifikationslinienfeld, das man auf Grund dieser Angaben entwerfen kann, entsteht aus dem Destillationslinienfeld, indem man die Destillationslinien von C aus streckt. Auf der konvexen Seite jeder Rektifika-

[12]) R. Haase und H. Lang, Chem. Ing.-Technik (im Druck).

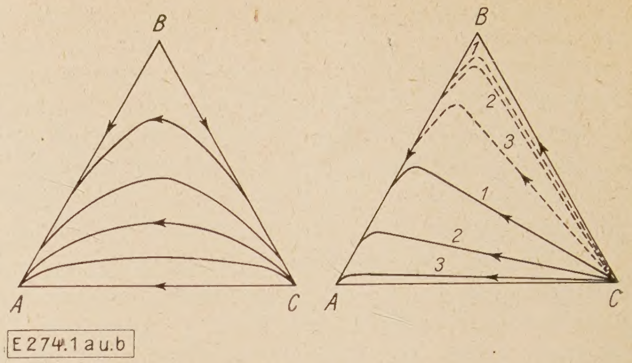

Abb. 1
System ohne azeotropen Punkt. Reihenfolge der Siedepunkte $A > B > C$; a = Destillationslinien, b = Rektifikationslinien (——) und Destillatlinien (- - -). Zusammengehörige Linien sind mit gleichen Ziffern bezeichnet

tionslinie liegt die zugehörige Destillatlinie. In der Abb. 1 b sind einander entsprechende Linien mit gleichen Ziffern gekennzeichnet. Erst eine Rektifikationslinie, die ganz in der Nähe der Seite AC liegt (3), wird Destillate auf der Destillatlinie (3) liefern, während zu den durch das Innere des Dreiecks laufenden Rektifikationslinien (1), (2) Destillatlinien gehören, die sehr nahe den Seiten AB und BC liegen. Diese Darstellung des Destillatverlaufes wird sich bei den unten zu besprechenden Systemen besonders bewähren. Hier ist sie noch der älteren Betrachtungsweise völlig äquivalent, die diskontinuierliche reine Fraktionen annahm: Reine Fraktion C, Übergangsfraktion, dem Weg des Destillats entlang BC entsprechend, reine Fraktion B, Übergangsfraktion, dem Verlauf der Destillatlinie entlang AB entsprechend, reine Fraktion C.

Wir betrachten nun die nächste Figur (Abb. 2). Das binäre System AC besitzt ein Siedepunktsminimum, welches der tiefstsiedenden Mischung des ganzen Systems entspricht. Der Verlauf der Rektifikationslinien läßt sich genau wie oben aus dem der Destillationslinien ablesen. Für unendliche Bodenzahl beginnen die Rektifikationslinien in Mi als Geraden, laufen an A und C hyperbelartig vorbei und enden in B. Die Destillatlinien laufen zum einen Teil von Mi aus sehr nahe an $Mi\,A$ entlang, an A vorbei, sehr nahe an AB entlang nach B, zum anderen Teil führen sie von Mi über $Mi\,C$, C, CB nach B.

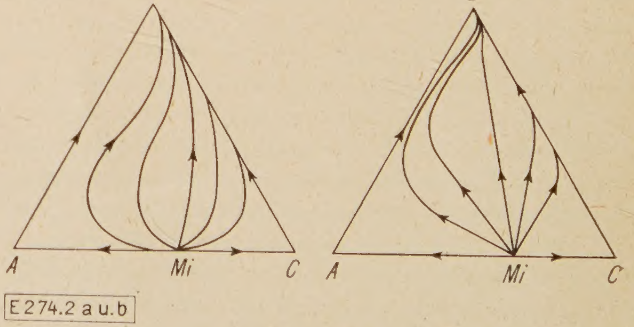

Abb. 2
$B > A$ und C; a = Destillationslinien, b = Rektifikationslinien

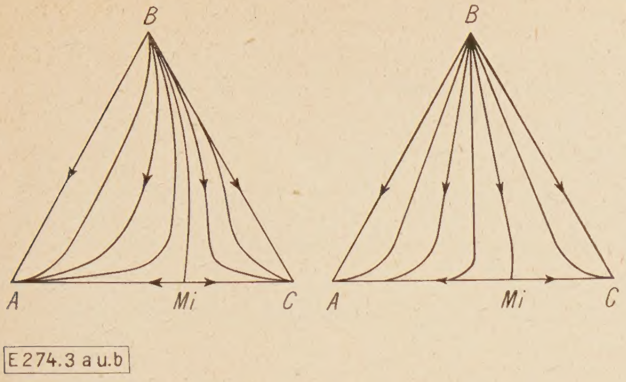

Abb. 3
A und $C >$ Minimum $> B$; $a =$ Destillationslinien, $b =$ Rektifikationslinien

In der Abb. 3 besitzt das binäre System AC ein Siedepunktsminimum, dem nun jedoch der Eckpunkt mit dem tiefsten Siedepunkt des Systems gegenüberliegt. Bei *Mi* biegen die Destillationslinien hyperbelartig um. Es endet dort eine singuläre Linie, die zwei Kurvenscharen trennt und die wir deshalb Destillationsgrenzlinie nennen wollen. Das gleiche Verhalten zeigen auch die Rektifikationslinien in der Umgebung von *Mi*. Allgemein gilt nach unseren Rechnungen: Wenn eine Destillationsgrenzlinie existiert, gibt es auch eine Rektifikationsgrenzlinie, d. h. eine singuläre Linie, welche die Rektifikationslinien in zwei Scharen teilt. Wichtig ist, daß diese Grenzlinie im Ursprungspunkt der Rektifikationslinien beginnt, also bei unendlicher Bodenzahl anfangs gerade verläuft. Eine solche Kurve wollen wir „Rektifikationslinie erster Art" nennen. Auf der konvexen Seite der Rektifikationslinien liegen die zugeordneten Destillatlinien. Wenn eine Rektifikationsgrenzlinie existiert, gibt es auch eine Destillatgrenzlinie. Diese fällt mit der Rektifikationsgrenzlinie auf deren geradem Anfangsstück zusammen.

Das Destillationslinienfeld der Abb. 4 ist bis auf die Richtung das gleiche wie in Abb. 2. Auf der Seite AC liegt nun ein Maximum. Das Rektifikationslinienfeld entsteht aus dem Destillationslinienfeld, in dem sich die Linien von B aus „strecken". Das System Methylenchlorid–Azeton–Chloroform, das von Ewell und Welch untersucht wurde, gehört zu diesem Typ.

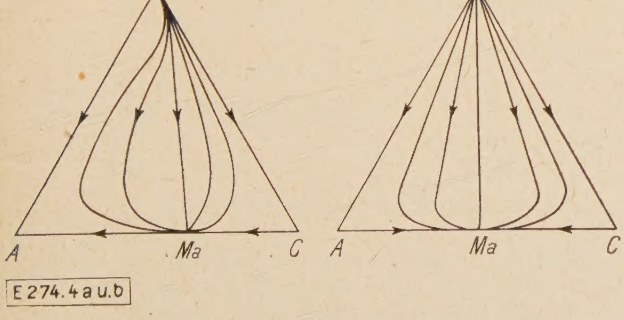

Abb. 4
Maximum $> A$ und $C > B$; $a =$ Destillationslinien, $b =$ Rektifikationslinien

Das Destillationslinienfeld in Abb. 5 ist bis auf die Richtung das gleiche wie in Abb. 3. Die Rektifikationslinien beginnen in A und C als Geraden, laufen an *Ma* vorbei und enden in B. Der Destillationsgrenzlinie entspricht eine Rektifikationsgrenzlinie. Da sie nicht im Ursprungspunkt der Rektifikationslinien beginnt und deshalb auch anfangs nicht gerade verläuft, wollen wir sie „Grenzlinie zweiter Art" nennen. Sie ist in endlichen Bereichen immer gekrümmt. Die Anschauung zeigt, daß sie sich im Gegensatz zur Grenzlinie erster Art wie eine Barriere den Rektifikationslinien in den Weg stellt und ihnen eine scharfe Richtungsänderung vorschreibt. Eine Grenzlinie zweiter Art tritt notwendig dann auf, wenn die Rektifikationslinien in zwei verschiedenen Punkten

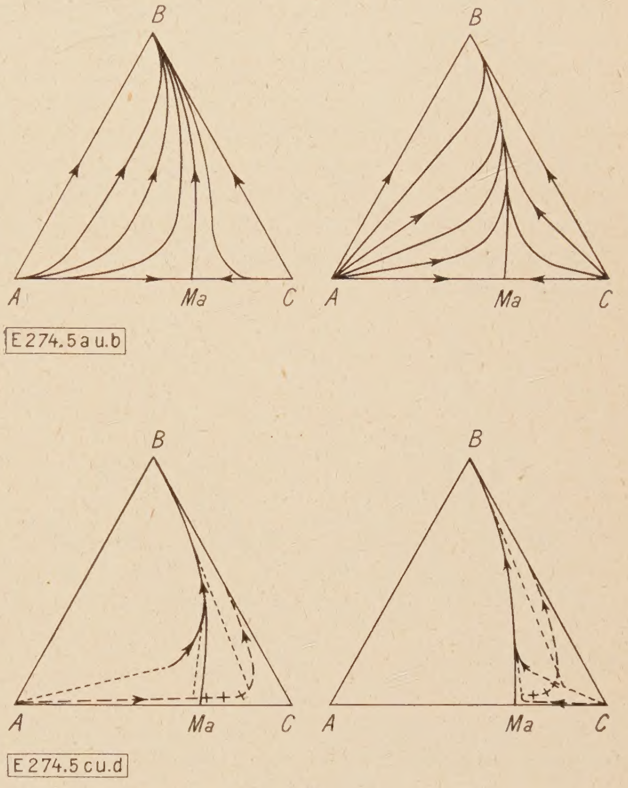

Abb. 5
$B >$ Maximum $> A$ und C; $a =$ Destillationslinien, $b =$ Rektifikationslinien, c und $d =$ Rektifikationslinien (——) und Destillatlinien (– – –) zweier Rektifikationen nach Reinders und de Minjer (Tangenten - - -, Teile der Destillatlinien, auf denen die Siedetemperatur fällt $+++$); $c =$ Ausgangsmischung liegt auf der Azetonseite der Grenzlinie, $d =$ Ausgangsmischung liegt auf der Chloroformseite der Grenzlinie

entspringen. Auf ihrer konvexen Seite liegt eine Destillatgrenze. Der Verlauf einer Rektifikation, die von einer Mischung auf der A-Seite der Grenzlinie ausgeht, ist folgender: Anfangs ist das Destillat Stoff A. Die Rektifikationslinie läuft geradlinig auf die Grenzlinie zu (Abb. 5c). Schließlich werden Blasenpunkte erreicht, von denen aus man A nicht mehr als Destillat erhalten kann. Die Destillatlinie läuft in der Nähe der Seite AC von A weg. Die Rückstandslinie biegt nach oben um. Die Destillatlinie überschreitet die Rektifikationsgrenzlinie von der konkaven Seite her. Der weitere Verlauf ist nun dadurch gekennzeichnet, daß sich das Destillat

sehr nahe der Destillatgrenzlinie, der Rückstand sehr nahe der Rektifikationsgrenzlinie bewegt. Das Ende der beiden Kurven liegt in *B*. Die Existenz einer Destillatgrenzlinie auf der konvexen Seite der gekrümmten Rektifikationsgrenzlinie erklärt zwanglos die Tatsache, daß das Destillat eine Rektifikationsgrenzlinie zweiter Art von der konkaven Seite her überschreiten kann. Eine Rektifikation, die von einer Mischung, deren Darstellungspunkt auf der *C*-Seite der Grenzlinie liegt, ausgeht, zeigt den Rektifikationsverlauf der Abb. 5d. Sie läßt sich nach dem Vorhergehenden ohne weiteres verstehen. Hier muß die Rektifikationslinie einen Wendepunkt und die Destillatlinie eine äußerst enge Schleife aufweisen. In Abb. 5c und 5d sind die Teile der Destillatlinien, längs denen die Siedetemperatur fällt, besonders gekennzeichnet. Diesem Typ gehört das System Azeton–Benzol–Chloroform an, das von Reinders und de Minjer untersucht wurde. Der von uns beschriebene Rektifikationsverlauf deckt sich mit Experimenten der genannten Autoren. Die Deutung, die früher wegen des Auftretens einer Rektifikationsgrenzlinie zweiter Art Schwierigkeiten macht, ist vollständig und befriedigend erst im Rahmen unserer Theorie möglich und wurde oben gegeben.

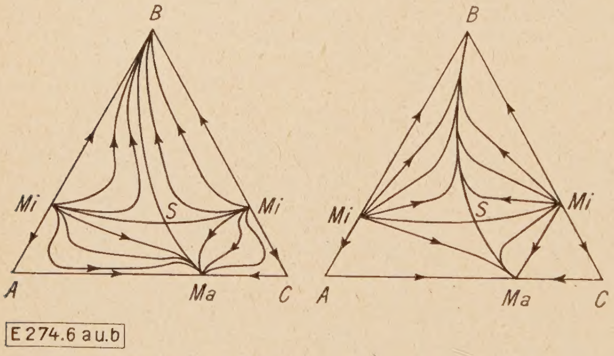

Abb. 6
System mit einem ternären Sattelpunkt, Methanol (*B*) — Azeton (*A*) — Chloroform (*C*); *a* = Destillationslinien, *b* = Rektifikationslinien

Näher von uns untersucht wurde das Sattelpunktsystem Methanol–Azeton–Chloroform, das ein binäres Maximum und zwei binäre Minima aufweist (Abb. 6a und 6b). Mittels Gleichgewichtsmessungen wurde die Existenz des Sattelpunktes bestätigt[11]), den schon Ewell und Welch[10]) auf Grund von Rektifikationsanalysen angegeben hatten. Ihre experimentellen Ergebnisse konnten ergänzt und mit Hilfe unserer Theorie verständlich gemacht werden. Die Rektifikationslinien beginnen genau wie die Destillationslinien in je einem binären Minimum; sie sind zu Anfang gerade, biegen am Sattelpunkt hyperbelartig vorbei und enden teils in *Ma*, teils in *B*. Aus den Destillationsgrenzlinien werden Rektifikationsgrenzlinien erster Art, die je in einem binären Minimum beginnen, und eine Rektifikationsgrenzlinie zweiter Art, die von *S* nach *B* bzw. nach *Ma* führt. Der Rektifikationsgrenzlinie ist eine Destillatgrenzlinie zugeordnet. Wir beschreiben zwei Rektifikationen, die von uns durchgeführt wurden. Die benutzte Kolonne besaß mindestens 50 theoretische Böden. Die Analyse der Ausgangsmischung und Destillatproben war auf etwa 1% genau.

Tabelle 1
Ausgangsmischung 200 ccm, 10 Gew.-Proz. Methanol, 42 Gew.-Proz. Chloroform, Durchsatz 0,5 Liter je Stunde

Entnommenes Vol. ccm	Rücklaufverhältnisse	Destillat Gew.-Proz. Methanol	Destillat Gew.-Proz. Chloroform	Temperatur am Kolonnenkopf
0—8	20	—	—	54,7° C
9—15	—	—	—	54,7° C
16—25	20	—	—	54,7° C
26—40	25	—	—	54,7° C
41—45	25	—	—	54,7° C
46—48	25	—	—	55,8° C
49—53	25	—	—	56,8° C
54—62	30	19,4	21,0	57,7° C
63—72	30	21,3	30,9	57,0° C
73—79	30	20,2	20,0	56,0° C
80—85	30	19,5	10,0	56,0° C
86—93	30	19,0	12,5	56,8° C
94—105	35	20,1	24,8	58,0° C
106—115	35	20,1	45,7	—
116—121	35	19,6	55,5	60,0° C

Tabelle 2
Ausgangsmischung 200 ccm, 9 Gew.-Proz. Methanol, 65 Gew.-Proz. Chloroform

Entnommenes Vol. ccm	Rücklaufverhältnisse	Destillat Gew.-Proz. Methanol	Destillat Gew.-Proz. Chloroform	Temperatur am Kolonnenkopf
0—10	—	—	—	53,2° C
11—16	—	—	—	54,0° C
17—25	25	—	—	57,0° C
26—35	25	21,7	45,3	56,8° C
36—47	20	19,0	17,0	55,8° C
48—54	20	18,5	9,0	56,2° C
55—66	25	20,0	15,0	57,0° C
67—78	25	21,3	31,1	58,0° C
79—88	25	20,4	46,6	59,0° C
89—97	30	18,4	56,9	61,0° C
98—105	30	—	—	63,8° C
106—113	30	—	—	64,5° C

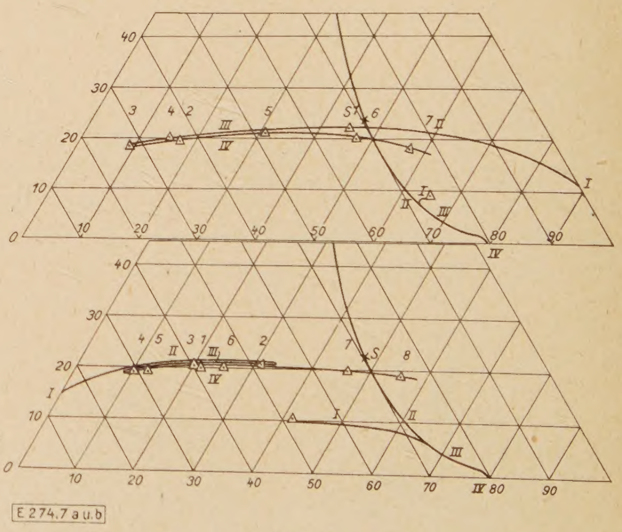

Abb. 7
Rektifikationslinien (△——) und Destillatlinien (—△³——) zweier Rektifikationen. Die arabischen Ziffern geben die Reihenfolge der Destillatproben an. Die einzelnen Kurvenäste der Destillatlinien sind übertrieben auseinandergezogen gezeichnet. Koordinaten: ↗ Gew.-Proz. Methanol, → Gew.-Proz. Chloroform. *a* = Ausgangsmischung 9% Methanol, 65% Chloroform; *b* = Ausgangsmischung 10% Methanol, 42% Chloroform

Das Destillat ist zuerst Minimumgemisch (I) (siehe Abb. 7a, b), die Rückstandslinie verläuft gerade (I). Sie biegt dann um (II), während das Destillat sich vom Minimum nach dem Sattelpunkt hin bewegt (II). Der Rückstand gelangt in die Nähe der Grenzlinie und läuft ihr entlang (III). Gleichzeitig nähert sich das Destillat der Destillatgrenzlinie und folgt ihrem Verlauf (III). Schließlich kommt der Rückstand in der Nähe des Maximums an (IV), das Destillat durchläuft das entsprechende Kurvenstück (IV) und endet schließlich im Maximum. In Abb. 7b fällt die enge Schleife zwischen (II) und (III) auf. Da, wo (II) aufhört, mündet die Destillatlinie praktisch in die Destillatgrenzlinie ein. Wenn diese scharf vorspringt, muß eine enge Schleife resultieren. Die Destillatgrenzlinie verläuft nun selbst wieder in einer engen Schleife (III), (IV). Die Ausgangsmischung lag bei den beiden Rektifikationen (Abb. 7a, b) auf verschiedenen Seiten der Rektifikationsgrenzlinie. In beiden Fällen sind die Kurvenstücke (III) und (IV) identisch, ein Beweis für ihren Grenzliniencharakter. Zur Erklärung des Stückes (IV) muß man einen Wendepunkt der Rektifikationsgrenzlinie in der Nähe des Maximums annehmen[12]).

LEBENSLAUF

Ich, Johann Josef Lang, wurde am 23. Dezember 1920 in Mainz als Sohn des Berufsgenossenschaftsinspektors Josef Lang geboren und in der katholischen Religion erzogen. Ich bin deutscher Staatsangehörigkeit. Von 1931 an besuchte ich das Gymnasium meiner Heimatstadt und legte dort Ostern 1939 die Reifeprüfung ab. Im Wintertrimester 1939/40 begann ich nach halbjähriger Arbeitsdienstzeit das Studium der Chemie in Marburg, das ich vom 11. Dezember 1940 bis zum 8. Juli 1944 Militärdienstes wegen unterbrechen mußte. Am 29. September 1944 legte ich in Marburg meine Diplomchemikervorprüfung und am 24. April 1947 meine Diplomchemikerhauptprüfung ab. Seit 1945 arbeitete ich in dem Physikalisch-Chemischen Institute unter der Anleitung von Herrn Professor Jost. Meine akademischen Lehrer waren die Herren Asmus, Dimroth, Flügge, Grüneisen, Hückel, Jost, Krafft, Mahr, Meerwein, F. H. Müller, Reidemeister, Strecker und Thiel.